

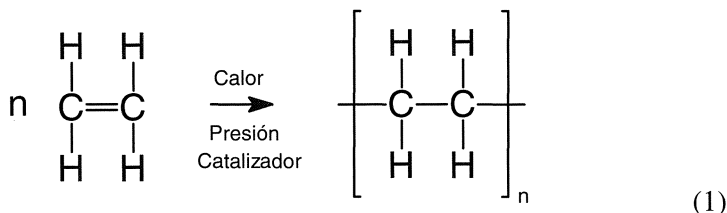
Síntesis de Polímeros. Pesos moleculares. Conformación y configuración

J. L. Mier, R. Artiaga y L. García
Dpto. de Construccions Naváis. E.P.S. Ferrol
Universidade da Coruña

INTRODUCCIÓN

La palabra polímero procede del griego y significa literalmente «muchas partes». En Ciencia y Tecnología se considera material polimérico a aquél que contiene muchas unidades enlazadas entre sí químicamente. En la Naturaleza hay numerosas sustancias poliméricas que intervienen en procesos vitales. Los organismos vivos son capaces de sintetizarlas a partir de pequeñas moléculas que quedan unidas por la actividad celular en macromoléculas poliméricas. Son los denominados biopolímeros. Desde hace más de un siglo, la tecnología química ha producido polímeros sintéticos sencillos mediante reacciones de polimerización de compuestos químicos en su mayor parte de origen orgánico. Debido al gran aumento de la producción y aplicaciones de estos materiales, en los últimos años han sustituido a los polímeros naturales e, incluso, a otro tipo de materiales como los metales y aleaciones en determinadas circunstancias.

Los polímeros se obtienen a través de la reacción de polimerización. En el caso del polietileno esta reacción se puede expresar como:



Así se definen los siguientes conceptos:

MONÓMERO. Compuesto químico de partida a partir del cual se sintetiza el polímero a través de la reacción de polimerización.

MERO. Unidad estructural que se repite en la cadena macromolecular.

GRADO DE POLIMERIZACIÓN. Es el número de meros en la cadena macromolecular.

PESO MOLECULAR. Es el resultado de multiplicar el peso molecular de la unidad repetitiva (mero) por el grado de polimerización.

En el caso del polietileno, el grado de polimerización medio varía aproximadamente entre 3.500 y 25.000. Teniendo en cuenta que el peso molecular de la unidad repetitiva es 28, la masa molecular media del polietileno está comprendida entre 100.000 y 700.000 g/mol.

2. PESO MOLECULAR PROMEDIO

La variable que define fundamentalmente las propiedades físicas y químicas de un polímero es su peso molecular. Sin embargo, una caracterís-

tica de estos materiales es que el peso molecular queda determinado por circunstancias aleatorias que dependen de una gran cantidad de variables. El resultado es la obtención de un producto final formado por macromoléculas de distinta longitud. Existe, por lo tanto, una distribución estadística de pesos moleculares más o menos estrecha que depende de los métodos de síntesis. A los polímeros que presentan dicha distribución de pesos moleculares se les denomina **POLIDISPERSOS**. Solamente las macromoléculas biológicas como proteínas y ácidos nucleicos sintetizadas de manera específica por organismos vivos son **MONODISPERSAS** ya que presentan un peso molecular definido.

Una caracterización completa del polímero requiere conocer exactamente la distribución de pesos moleculares en la muestra. Las técnicas utilizadas para conocerla son el **FRACCIONAMIENTO** y la **CROMATOGRAFÍA DE EXCLUSIÓN POR TAMAÑOS (SEC)**, también llamada **CROMATOGRAFÍA POR PERMEACIÓN DE GEL (GPC)**. A partir de ellas se pueden hallar curvas de distribución de pesos moleculares como la representada en la figura 1.

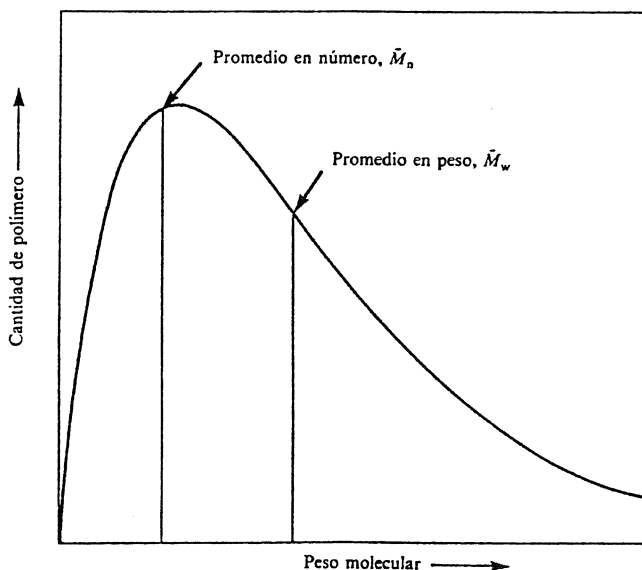


Figura 1. Curva de distribución de pesos moleculares de un polímero.

Sin embargo, en muchos casos, es suficiente con recurrir a otras técnicas experimentales que nos permiten conocer un valor promedio del peso molecular del polímero que será diferente según el método de análisis empleado.

Así, hay métodos experimentales que miden el número de moléculas de una masa determinada. De esta manera, se obtiene el PESO MOLECULAR PROMEDIO EN NÚMERO (M_n) que corresponde a los valores obtenidos por ebulloscopía, crioscopía y osmometría. Todas estas técnicas se realizan con disoluciones diluidas y los resultados corresponden al número de moléculas disueltas en la unidad de volumen de disolución. La expresión de M_n viene dada por:

$$M_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} \quad [1]$$

donde N_i es el número de especies de peso molecular M_i .

En los métodos usuales de fraccionamiento de un polímero se calcula el peso de cada fracción, por lo que es conveniente expresar el peso molecular M en función de las fracciones en peso ω_i . Esto se puede realizar teniendo en cuenta que $W_i = N_i \cdot M_i$, siendo W_i es el peso de las moléculas que tienen el peso molecular M_i

$$M_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum \frac{W_i}{M_i} \cdot M_i}{\sum \frac{W_i}{M_i}} = \left(\frac{\sum \frac{W_i}{M_i}}{\sum W_i} \right)^{-1} = \left(\sum \frac{\omega_i}{M_i} \right)^{-1} \quad [2]$$

Otros métodos experimentales dan una media ponderada de las fracciones en peso de las moléculas de un determinado tamaño, es decir, el PESO MOLECULAR PROMEDIO EN PESO (M_w) que corresponde a los valores obtenidos por viscosimetría de disoluciones diluidas y medidas de dispersión de la luz. La expresión de M_w tiene dada por:

$$M_w = \sum \omega_i \cdot M_i = \frac{\sum W_i \cdot M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} \quad [3]$$

Si llevamos los valores de M_n y M_w sobre la curva de distribución de pesos moleculares (figura 1) se comprueba que, para los polímeros típicos, M_n queda cerca del máximo de distribución ponderal. En cuanto a M_w , como las moléculas pesadas se ven favorecidas a la hora de promediar, resulta igual o mayor que M_n . M_w es muy sensible a la presencia de especies de alto peso molecular. Por su parte M_n está influido por las cadenas poliméricas de menor peso molecular. Así, si se mezclan masas poliméricas iguales de pesos molecular $M=10.000$ y $M=100.000$, los pesos moleculares promedio serán $M_n=18.200$ y $M_w=55.000$. Si se mezclan números iguales de moléculas de ambos pesos moleculares, los valores serán $M_n=55.000$ y $M_w=92.000$.

La relación

$$ip=M_w/M_n \quad [4]$$

se llama **ÍNDICE DE HETEROGENEIDAD** o **DE POLIDISPERSIDAD** y se utiliza para medir la amplitud de la distribución de pesos moleculares. Valores del índice de polidispersidad próximos a la unidad representan una gran homogeneidad de pesos moleculares, por lo que la campana de distribución será estrecha. Si los valores son mucho mayores de la unidad, hay una gran dispersión de pesos moleculares y la campana de distribución será abierta.

Generalmente, los polímeros con índice de polidispersidad próximo a la unidad presentan mejores propiedades que aquéllos que poseen un índice mucho mayor que la unidad. En una misma distribución, las especies de bajo peso molecular pueden actuar como plastificantes ablandando el material y no contribuir en absoluto a la resistencia mecánica del polímero. Por su parte, las especies de alto peso molecular elevan la viscosidad del polímero en estado fundido y, de esta manera, aumentan las dificultades en los procesos de conformado. Por estos motivos se debe poner especial atención en la caracterización de la distribución de pesos moleculares de un polímero.

Las expresiones para M_n y M_w dadas por las ecuaciones [1] y [3] constituyen los momentos estadísticos primero y segundo de la distribución de pesos moleculares. Existe un tercero definido por la ecuación:

$$M_z = \frac{\sum N_i \cdot M_i^3}{\sum N_i \cdot M_i^2} \quad [5]$$

que corresponde a los valores obtenidos por ultracentrifugación por lo que se denomina PESO MOLECULAR PROMEDIO CENTRIFUGAL o Z.

Otro promedio importante es el PESO MOLECULAR PROMEDIO VISCOSO que se obtiene por medidas de viscosidad de disoluciones de polímeros y cuya expresión es:

$$M_v = \left(\frac{\sum N_i \cdot M_i^{a+1}}{\sum N_i \cdot M_i} \right)^{1/a} \quad [6]$$

donde a es un parámetro comprendido entre 0.5 y 1.

Las mediciones de M_v se basan en la capacidad que presentan las macromoléculas de aumentar considerablemente la viscosidad de los líquidos en los que están disueltos, incluso a pequeñas concentraciones. Para una misma concentración de un polímero determinado la viscosidad aumenta con el peso molecular de las cadenas.

En un polímero polidisperso se cumple que

$$M_n < M_v < M_w < M_z$$

En el caso de los polímeros monodispersos todos los pesos moleculares promedio son iguales entre sí y, por lo tanto, presentarán un único peso molecular.

3. CONFIGURACIÓN Y CONFORMACIÓN

La reacción de polimerización da como resultado productos cuyos átomos y agrupaciones atómicas tienen un cierto ordenamiento y disposición espacial que también influyen en numerosas propiedades. Surgen, de esta manera, los conceptos de CONFIGURACIÓN y CONFORMACIÓN molecular de un polímero.

3.1. CONFIGURACIÓN

Es la ordenación fijada por los enlaces químicos de la molécula del polímero que no puede ser alterada a menos que se rompan y reordenen dichos enlaces. La configuración está determinada por el mecanismo y condiciones del proceso de polimerización.

Los modos en que los átomos se disponen en la cadena polimérica pueden dar lugar a una división de los polímeros según el aspecto global de las macromoléculas resultantes en lineales, ramificados y entrecruzados.

Si no existen ramificaciones laterales se dice que la cadena polimérica es LINEAL (Ej: Polietileno de alta densidad, PEAD). Los polímeros RAMIFICADOS presentan cadenas laterales más o menos largas a lo largo de la secuencia principal que, a su vez, pueden estar ramificadas (Ej: Polietileno de baja densidad, PEBD). En los polímeros ENTRECruzADOS las cadenas están unidas unas con otras mediante enlaces covalentes permanentes. La existencia de un mayor o menor número de entrecruzamientos varía considerablemente las propiedades. Así, los elastómeros tienen un grado de entrecruzamiento a través de puentes de azufre relativamente bajo dando al material características flexibles y elásticas, mientras que los polímeros termoestables muestran una gran rigidez debido al alto grado de uniones entre sus cadenas.

Los polímeros admiten gran cantidad de configuraciones que pueden afectar tanto a la disposición de las agrupaciones atómicas en las cadenas principales y laterales. Seguidamente se estudian algunas de ellas.

3.2. EJEMPLOS DE CONFIGURACIONES

3.2.a. Isomería de posición

Son compuestos que tienen la misma fórmula molecular pero distinta posición de sus grupos funcionales. En los polímeros se pueden encontrar dos tipos de ordenamiento de la cadena molecular: cabeza-cola y cabeza-cabeza (o cola-cola). Para el policloruro de vinilo la estructura cabeza-cola se puede escribir:



y la cabeza-cabeza:



Desde el punto de vista termodinámico y estérico es más estable la configuración cabeza-cola, aunque la mayoría de los polímeros de adición

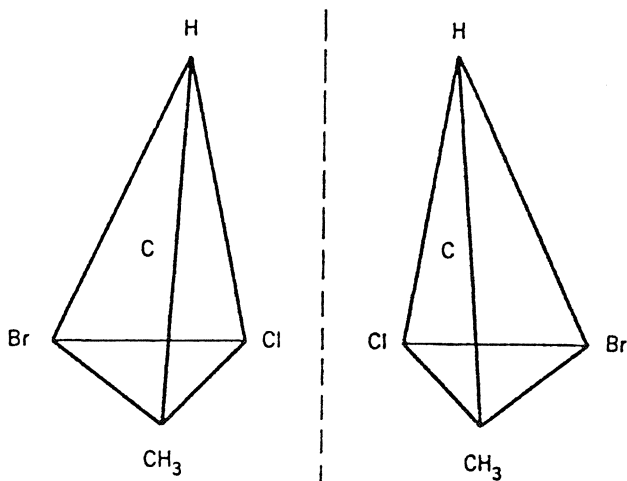


Figura 2. Enantiómeros.

Ambos compuestos tienen la misma fórmula química pero uno es la imagen especular del otro.

contienen pequeños porcentajes de configuración cabeza-cabeza. Se debe tener en cuenta que una combinación de ambas configuraciones da una cadena polimérica irregular que disminuye el grado de cristalinidad y cambia considerablemente a las propiedades físicas del polímero.

3.2.b. Estereoisomeria o isomeria espacial

Ya desde los primeros años del desarrollo de la Química Orgánica se sabía que existían sustancias químicamente idénticas que desviaban el plano de la luz polarizada en ángulos iguales pero direcciones opuestas.

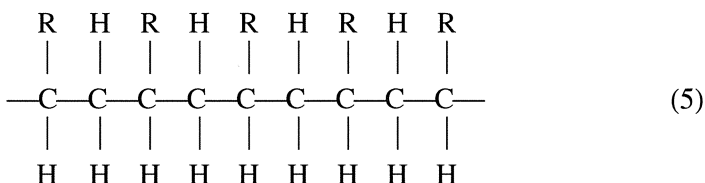
Con la aparición del modelo tetraédrico de los enlaces del átomo de carbono, se comprobó que los dos compuestos eran imagen especular uno del otro. Dichas imágenes no se pueden superponer y a ambos compuestos, que son realmente diferentes, se les llamó ENANTIÓMEROS. La causa de esta actividad óptica reside en el carbono asimétrico del centro del tetraedro que se conoce como CENTRO QUIRAL.

En el caso de los polímeros también hay carbonos asimétricos a lo largo de la cadena macromolecular. Sin embargo, estos átomos de carbono son llamados CENTROS PSEUDOQUIRALES debido a que no exhiben actividad óptica. La razón está en que las agrupaciones de átomos más cercanas al carbono asimétrico son las responsables de la actividad óptica y no las más alejadas. Al ser los átomos vecinos a derecha e izquierda del centro pseudoquiral idénticos, el polímero se muestra ópticamente inactivo aunque la longitud de la cadena a ambos lados sea distinta.

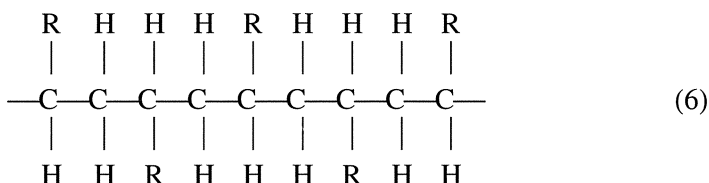


A la diferente disposición que puedan tener los sustituyentes en los átomos de carbono pseudoquirales se llama TACTICIDAD. Hay tres posibilidades:

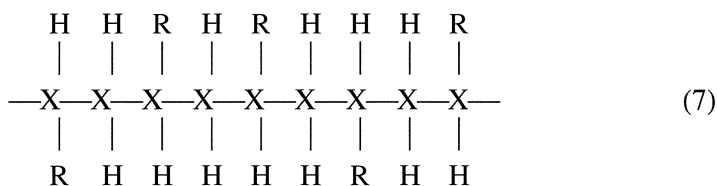
a) CONFIGURACIÓN ISOTÁCTICA. Cuando todos los sustituyentes principales, R, están por encima (o por debajo) de la cadena principal.



b) CONFIGURACIÓN SINDIOTÁCTICA. Cuando hay alternancia de los sustituyentes principales con respecto a la cadena principal.

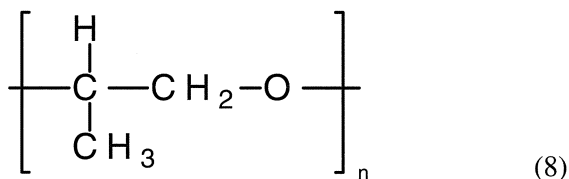


c) CONFIGURACIÓN ATÁCTICA. Cuando los sustituyentes principales no siguen una secuencia determinada con respecto a la cadena principal.



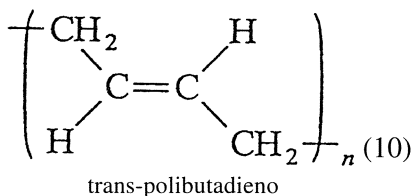
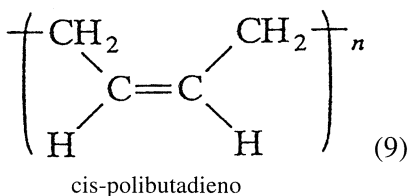
Las estructuras tácticas mostradas tienen diferente comportamiento físico y mecánico. Así, las estructuras isotáctica y sindiotáctica son cristalizables debido a la regularidad de sus cadenas. Sin embargo, su estructura cristalina y temperatura de fusión no son las mismas. Por su parte, los polímeros atácticos normalmente son amorfos, salvo que los grupos laterales sean muy pequeños o tengan carácter polar en cuyo caso pueden tener algo de cristalinidad.

Para concluir, hay polímeros que, en contraste con lo expuesto, tienen una cierta actividad óptica. En esta clase de polímeros el carbono asimétrico es un verdadero centro quiral rodeado en sus cuatro valencias por diferentes clases de átomos o agrupaciones atómicas. Un ejemplo es el óxido de polipropileno



3.2.c. Isomería Geométrica

La isomería geométrica más importante en los polímeros es la formación de los isómeros CIS y TRANS que se encuentran en moléculas con dobles enlaces. En esta clase de estructuras la transformación de un isómero en otro es imposible ya que el doble enlace impide la rotación de la molécula y, por tanto, se tendría que romper para que se lleve a cabo la conversión. En el isómero cis los sustituyentes principales se hallan al mismo lado del plano perpendicular al papel que pasa por el doble enlace C=C, mientras que en el isómero trans los sustituyentes principales se hayan en lados opuestos.



Tanto la estructura cis como la trans son cristalizables cuando se encuentran en estado puro, aunque sus puntos de fusión son distintos. Si hay una mezcla de ambas estructuras, el polímero resultante presentará un bajo grado de cristalinidad y será fundamentalmente amorfo.

3.3. CONFORMACIÓN

A diferencia de la configuración, la conformación de un polímero surge por la posibilidad de rotación alrededor de los enlaces simples C-C para formar distintas ordenaciones espaciales de la macromolécula sin romper, en ningún momento, enlaces covalentes. Estos movimientos rotacionales no tienen lugar en estructuras con dobles enlaces o anillos aromáticos en la cadena polimérica.

En un polímero hidrocarbonado saturado la distancia entre carbonos en los enlaces C-C es de 1,54 Å y el ángulo que forman dos enlaces C-C consecutivos es normalmente de $109,5^\circ$. En la figura 3 se puede observar que, mientras los átomos de carbono C_1 , C_2 y C_3 están definidos en un plano, el C_4 puede estar localizado en cualquier posición del perímetro de la base del cono que describe el enlace C_3 - C_4 .

Puesto que el número de enlaces C-C es muy elevado y cada uno de ellos puede adoptar distintos estados rotacionales, el número de conformaciones posibles es muy elevado. Ahora bien, estos movimientos pueden estar restringidos por impedimentos de tipo estérico, debidos a la presencia de sustituyentes voluminosos (ej: grupos fenilo) que restringen la flexibilidad de la cadena molecular y originan estructuras más rígidas.

Desde el punto de vista energético, tampoco todas las conformaciones resultantes del movimiento rotacional del carbono C_4 están favorecidas. En la figura 3 se puede ver que hay dos conformaciones extremas que, como en la isomería geométrica, se denominan cis y trans. En la conforma-

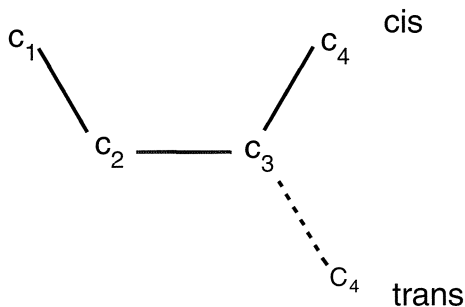


Figura 3. Movimiento de rotación de los enlaces C-C en una molécula de polímero.

ción cis la distancia entre los átomos de carbono C_1 y C_4 es $2,6 \text{ \AA}$, mientras que en la conformación trans es $3,8 \text{ \AA}$. De ello resulta que en la posición cis los dos grupos $-\text{CH}_3$ tienden a interferir estéricamente uno con otro y, de esta manera, la molécula prefiere la conformación trans.

Es posible caracterizar energéticamente las conformaciones del polímero a partir del ángulo de rotación Φ del enlace C_3-C_4 (figura 4), tomando $\Phi=0^\circ$ para la conformación trans y $\Phi=180^\circ$ para la conformación cis. Se comprueba que la energía mínima se consigue para la posición trans, mientras que el máximo de energía corresponde a la cis. También se puede observar que hay otros dos mínimos de mayor energía para $\Phi=120^\circ$ y 240° . Son las llamadas conformaciones GAUCHE o, simplemente, g^+ cuando $\Phi=120^\circ$ y g^- cuando $\Phi=240^\circ$. Todo esto significa que la posición trans es la conformación más favorecida desde el punto de vista energético, aunque también se podrán encontrar las conformaciones g^+ y g^- . Cualquier otra es muy poco probable.

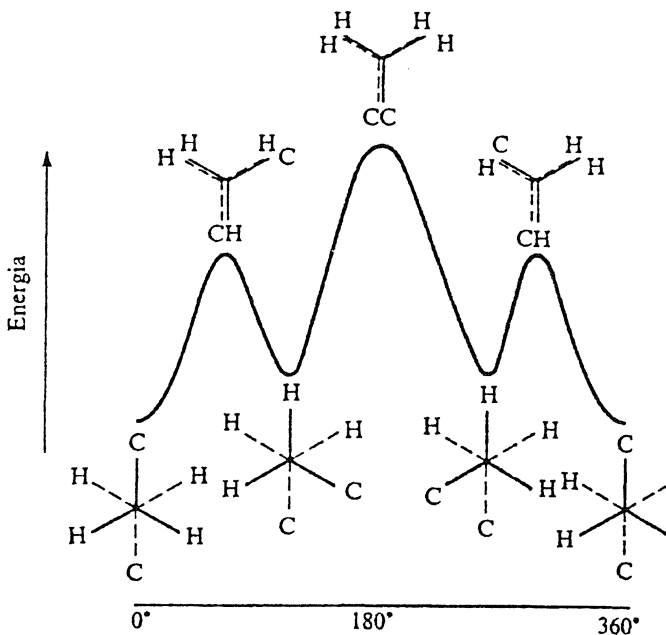


Figura 4. Energía de rotación de los enlaces simples $\text{C}-\text{C}$ en un polímero hidrocarbonado tal como el polietileno

Sin embargo, si se tienen en cuenta las conformaciones que se pueden adoptar cada cinco átomos de carbono consecutivos en la cadena polimérica, aparece un nuevo impedimento llamado INTERFERENCIA PENTANO ilustrada en la figura 5. Si el átomo medio (C_3) se considera fijo, se pueden tener cuatro posibles conformaciones: trans-trans, trans- g^+ , g^+-g^- , g^+-g^+ . Las tres primeras tienen relativamente baja energía, pero en la posición g^+-g^+ los grupos $-CH_3$ de los extremos interfieren unos con otros y, por lo tanto, no está energéticamente favorecida. Existen otras conformaciones donde hay interferencias entre segmentos de la macromolécula de manera que no todas las combinaciones trans y g son posibles.

Cuando en un instante determinado las cadenas macromoleculares de un polímero están en cualquiera de las conformaciones posibles energéticamente, su estado se denomina OVILLO ESTADÍSTICO.

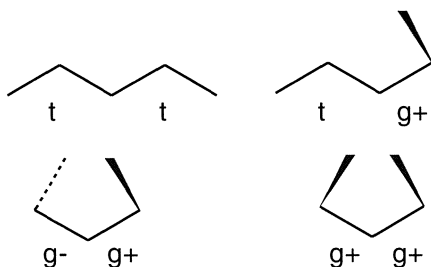


Figura 5. Conformaciones de un polímero hidrocarbonado cada cinco átomos de carbono.

4. SÍNTESIS DE POLÍMEROS

Carothers sugirió la primera clasificación de los polímeros en dos grupos, POLÍMEROS DE CONDENSACIÓN y DE ADICIÓN. POLÍMEROS DE CONDENSACIÓN son aquellos cuya fórmula molecular de la unidad repetitiva (mero) de la cadena de polímero carece de algunos átomos presentes en el monómero a partir del cual se formó, lo que implica la pérdida de una molécula pequeña (H_2O , HCl , etc.) en cada paso de la reacción, mientras que en los POLÍMEROS POR ADICIÓN esta pérdida no tiene lugar.

La distinción original entre polímeros fue corregida más tarde por Flory quien hizo énfasis en los mecanismos por los cuales se forman los polímeros sin tener en cuenta la pérdida de una molécula pequeña. Así, él definió los polímeros de condensación como aquellos que se forman por reacción escalonada en ETAPAS de determinados grupos funcionales. Los polímeros de adición, por su parte, resultan de ordinario por reacciones en CADENA que comprenden algún tipo de centro activo. Se establece, así, otra clasificación basada en el mecanismo de polimerización: por etapas y en cadena.

4.1. POLIMERIZACIÓN POR ETAPAS

Este tipo de polimerización emplea dos monómeros difuncionales (o un monómero con dos grupos funcionales distintos) que reaccionan entre sí. La polimerización por etapas está regida por las leyes del azar debido a que la reacción de condensación tienen lugar simultáneamente entre moléculas de monómeros entre sí, que producen dímeros, trímeros, tetrámeros, etc., (moléculas que reciben el nombre general de oligómeros) y de éstas con otras formando macromoléculas de mayor tamaño, sin que se encuentren diferencias en cinéticas y en mecanismos, cualquiera que sea el tamaño de las moléculas reaccionantes. Por consiguiente, se obtendrá un producto que no es homogéneo con respecto a su peso molecular y que presenta una distribución de pesos moleculares que habrá que expresar mediante valores promedio.

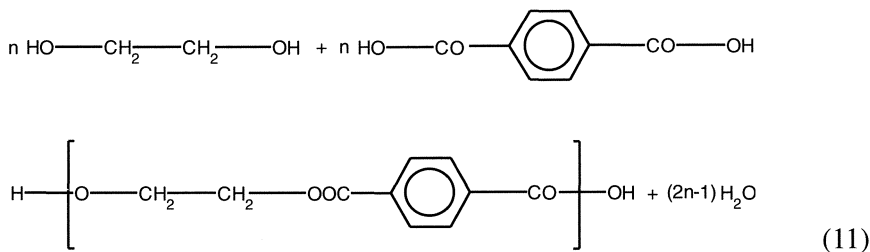
Para que la reacción de polimerización por etapas alcance pesos moleculares relativamente altos son necesarias las siguientes condiciones:

a) Perfecto balance estequiométrico de los monómeros difuncionales. En el caso de un monómero con dos grupos reactivos distintos (ej: poliamidas derivadas de aminoácidos), el balance estequiométrico no presenta ningún problema.

b) Alto grado de pureza de los monómeros, ya que la presencia de trazas de compuestos monofuncionales conduce a la eliminación del crecimiento de la cadena.

c) La reacción de condensación no debe presentar otro tipo de reacciones y tener un alto rendimiento.

Ejemplo de polimerización por etapas es la reacción de esterificación de un ácido dicarboxílico con un alcohol difuncional para dar un poliéster lineal. Este es el caso de polietilentereftalato (PET) formado a partir de la reacción del ácido tereftálico con el etilénico



El grado de polimerización medio puede definirse como

$$gp = N_0/N \quad [7]$$

donde N_0 es el número de moléculas iniciales de monómero y N el número de moléculas presentes en el reactor después de la polimerización.

Por su parte, el grado de conversión se define como

$$X = (N_0 - N)/N_0 \quad [8]$$

donde

$$gp = 1/(1-X) \quad [9]$$

Consideremos que A y B son dos grupos funcionales distintos que reaccionan entre sí por etapas. Para polimerizaciones de monómeros tipo AB o reacciones entre dos monómeros tipo AA + BB en relación 1/1, el

grado de conversión de las moléculas es igual al grado de conversión de los grupos funcionales A y B, es decir:

$$X = X_A = X_B \quad [10]$$

Sin embargo, en términos generales, en las polimerizaciones por etapas con monómeros tipo AA+BB, se cumple $N_{0AA}/N_{0BB}=r$ y la relación entre los grados de conversión de los grupos funcionales A y B es

$$X_B = rX_A \quad [11]$$

por lo que el grado de polimerización definido en [7] puede calcularse como

$$(gp)_n = \frac{N_{0AA} + N_{0BB}}{N_{0AA}(1 - X_A) + N_{0BB}(1 - rX_A)} \quad [12]$$

y teniendo en cuenta que $N_{0BB} \cdot r = N_{0AA}$, resulta

$$(gp)_n = \frac{1 + r}{r + 1 - 2rX_A} \quad [13]$$

Esta expresión permite analizar la influencia de la relación entre reactivos y del grado de conversión sobre el grado de polimerización. Así se pone de manifiesto una posible manera de limitar el grado de polimerización y, por tanto, el peso molecular mediante el uso de un reactivo en exceso.

Otra posibilidad es la adición a la mezcla reaccionante de un reactivo monofuncional. Si el reactivo lleva el grupo funcional B se cumple

$$r = \frac{N_{0AA}}{(N_{0BB} + 2N_{0B})} \quad [14]$$

4.2. POLIMERIZACIÓN EN CADENA

Cuando las moléculas tienen dobles enlaces $C=C$, la polimerización se realiza en cadena debido a la alta reactividad de estos enlaces que pueden ser activados por RADICALES LIBRES o IÓNICOS denominados INICIADORES.

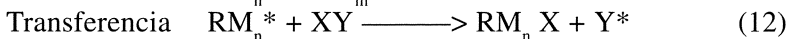
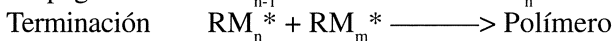
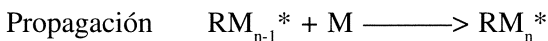
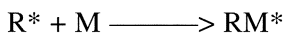
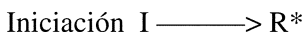
El mecanismo de polimerización consta de tres etapas:

a) INICIACIÓN. La molécula de iniciador se descompone térmicamente, por medio de determinadas radiaciones o experimenta una reacción química que genera ESPECIES ACTIVAS. Estas especies activas pueden ser radicales, aniones, cationes o complejos de coordinación que dan nombre a los diferentes mecanismos de reacción en cadena (RADICALARIA, ANIÓNICA, CATIÓNICA y POR COORDINACIÓN) e inician la polimerización adicionándose al doble enlace $C=C$ y de esta manera originan un nuevo radical, anión, catión o complejo que prosigue la reacción.

b) PROPAGACIÓN. Las especies activas generadas añaden otra unidad monomérica (M), creando nuevas moléculas activadas. Posteriormente, se repiten nuevas adiciones hasta el final del proceso en cual se produce la etapa de terminación.

c) TERMINACIÓN. En esta etapa el crecimiento de la cadena macromolecular puede terminar por reacción con otra cadena también en crecimiento o con otra especie presente en la mezcla (en cuyo caso se denomina reacción de transferencia), o bien por descomposición espontánea de la especie activa.

ESQUEMA



El que la polimerización en cadena sea por vía radicalaria, catiónica o aniónica depende de los EFECTOS INDUCTIVOS Y DE RESONANCIA de los sustituyentes que modifican la densidad electrónica del doble enlace. Los sustituyentes se pueden dividir en:

a) ELECTRÓFILOS (grupos $-\text{CH}_3$, $-\text{COOR}$, $-\text{CONH}_2$, etc.,)

Estos sustituyentes disminuyen la densidad electrónica del doble enlace, por lo que éste tiene un exceso de carga positiva. El ataque químico puede llevarse a cabo con sustancias aniónicas (INICIADORES ANIÓNICOS) para iniciar la polimerización.



b) NUCLEÓFILOS. (Grupos fenilo, vinil, alcoxi, etc.,). El sustituyente es donador de electrones y aumenta la densidad electrónica del doble enlace, por lo que éste tiene un exceso de carga negativa. La polimerización puede iniciarse, en este caso, con INICIADORES CATIÓNICOS.



c) Hay monómeros con densidades electrónicas intermedias en el doble enlace que, solamente, se pueden polimerizar por vía radicalaria. Sin embargo, al tener las especies radicalarias carácter eléctrico neutro no se necesitan requerimientos tan estrictos para atacar el doble enlace, por lo que su estabilización se produce con casi todos los sustituyentes, presenten o no efecto inductivo.

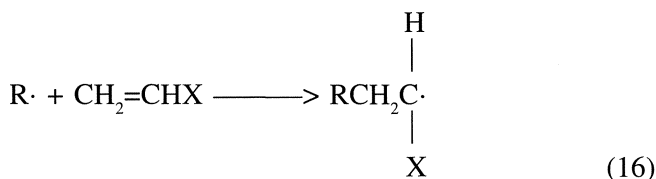
4.2.a. Polimerización radicalaria

En la polimerización radicalaria los INICIADORES pueden ser ORGÁNICOS E INORGÁNICOS. Entre los primeros destacan PERÓXIDOS, como el peróxido de benzoilo, peróxido de dicumilo, y DIAZOCOMPUESTOS, como el azobisisobutilonitrilo, que, al descomponerse térmicamente, generan radicales libres muy estables. Entre los iniciadores inorgánicos destacan los persulfatos y sistemas redox como $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$.

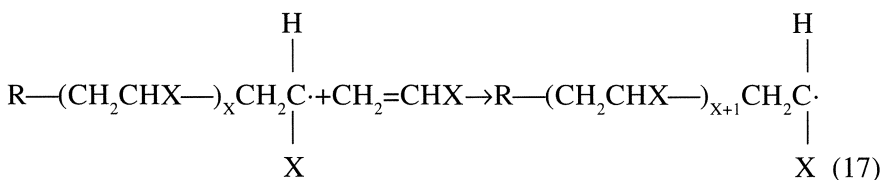
En términos generales la iniciación por descomposición de un iniciador puede representarse por la reacción:



Una vez generados los radicales $R\cdot$, la INICIACIÓN de la polimerización consiste en el ataque de $R\cdot$ al monómero que se convierte en una especie activa monomérica.

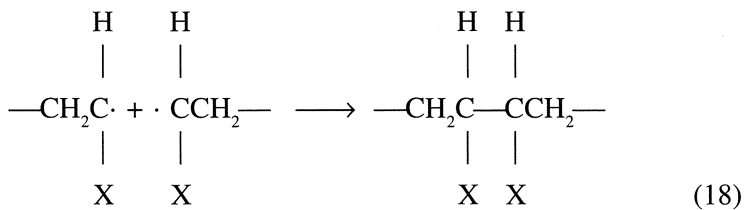


Posteriormente, en la etapa de PROPAGACIÓN, la especie monomérica activa interacciona con otros monómeros y crea nuevas especies activas cuyas unidades repetitivas (meros) aumentan progresivamente. La reacción general en esta etapa sería

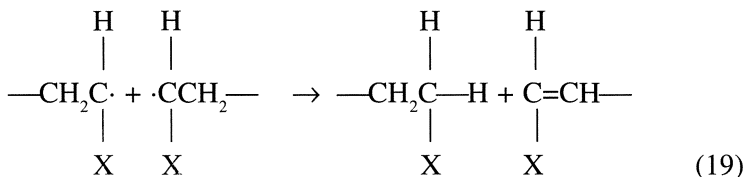


Como consecuencia de esto, la cadena polimérica crece por el extremo en el cual se encuentra el centro activo hasta que éste se desactiva en la etapa final de TERMINACIÓN. Dos son los mecanismos a través de los cuales se pierde el centro activo:

a) **COMBINACIÓN**. Se unen dos cadenas moleculares para dar una sola de mayor longitud. Es un proceso que ocurre sin energía de activación ya que se trata del apareamiento de dos electrones.



b) **DISMUTACIÓN o DESPROPORCIÓN.** Tiene lugar la transferencia de hidrógeno de una especie activa a otra, desactivándose ambas, que crea en la donadora del hidrógeno un doble enlace. Es, por ello, un proceso con energía de activación cuya velocidad depende de la temperatura. La contribución de este mecanismo es más importante al aumentar la temperatura.



Si se supone que el sistema ha evolucionado hasta un ESTADO ESTACIONARIO, es decir, que la velocidad de iniciación y de terminación tienden a igualarse y la concentración de radicales libres permanece constante, la velocidad de polimerización vendrá definida exclusivamente por la etapa de propagación. A una determinada temperatura, la velocidad de polimerización es directamente proporcional a la concentración de monómero y a la raíz cuadrada de la concentración de iniciador.

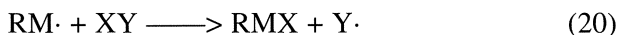
$$r_p = k_1 \cdot [I]^{1/2} [M] \quad [15]$$

Por su parte, el grado de polimerización, será tanto mayor cuanto más elevada sea la velocidad de propagación (r_p) y menor la de terminación (r_t). El grado de polimerización es directamente proporcional a la concentración de monómero e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la

concentración de iniciador, además de depender de la temperatura a través de las constantes cinéticas.

$$(gp)_n = K_2 \frac{[M]}{[I]^{1/2}} \quad [16]$$

Sin embargo, la hipótesis del estado estacionario no es siempre correcta debido a la posible TRANSFERENCIA DE CADENA que desactiva los radicales de cadena y crea nuevos radicales en moléculas de monómero, iniciador, impurezas o en el propio disolvente.



Los nuevos radicales $Y\cdot$ pueden tener una baja actividad (RETARDADORES), estabilizarse fácilmente (INHIBIDORES) o acelerar el proceso de polimerización (ACELERANTES). En todos los casos se origina una disminución del grado de polimerización.

4.2.b. Polimerización catiónica

A diferencia de lo que ocurre en la polimerización radical, se tiene menos conocimiento de la cinética de las polimerizaciones catiónicas y, además, no es posible establecer un esquema cinético de validez general. La velocidad de polimerización es muy alta y depende de la polaridad del medio y es mayor en medios polares de alta constante dieléctrica. Debido a las dificultades en el control de la velocidad de reacción, la polimerización catiónica no es muy utilizada y sólo la síntesis de poliisobuteno y poliéteres vinílicos tiene importancia industrial.

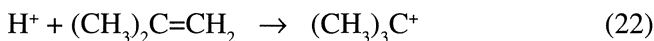
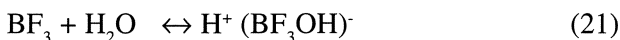
La INICIACIÓN puede tener lugar por:

- Ataque de un catión que se adiciona al monómero.
- Por cesión de un electrón del monómero a un aceptador adecuado.
- Por radiaciones con suficiente energía para romper el doble enlace $C=C$ (radiaciones γ y ultravioleta lejano fundamentalmente).

En el primer caso se utilizan como iniciadores ácidos fuertes (ácido sulfúrico, ácido perclórico, etc.,) y ácidos de Lewis (AlCl_3 , BF_3 , etc.,) que forman compuestos iónicos de coordinación en presencia de HCl y H_2O (COCATALIZADORES). A continuación, a modo de ejemplo, se muestra un esquema de la polimerización del isobutileno empleando trifluoruro de boro como catalizador y agua como cocatalizador.

1) INICIACIÓN

El iniciador (catalizador) y el cocatalizador forman el complejo ácido que cede su protón al metileno cargado negativamente por efecto de los sustituyentes nucleófilos.

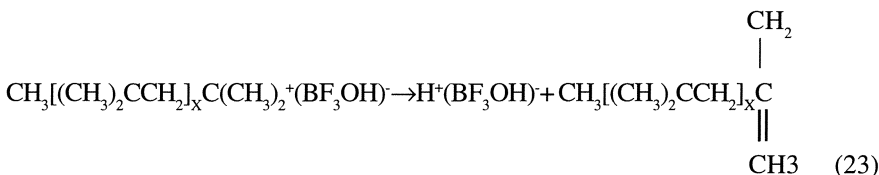


2) PROPAGACIÓN

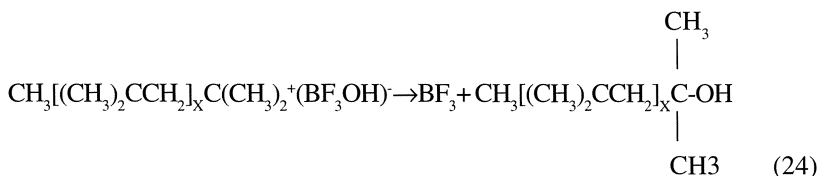
El catión formado activa otra molécula de monómero que se intercala entre ambos iones y, así, se produce el rapidísimo crecimiento del macroión por reacción en cadena hasta que se produce la desactivación.

3) TERMINACIÓN Y TRANSFERENCIA

La reacción de terminación puede tener lugar por reordenamiento del par iónico para dar una molécula de polímero con insaturación terminal, más el complejo original



o bien un grupo hidróxilo terminal



En general, en la polimerización catiónica no suele darse una terminación verdadera. Es más corriente que la pérdida de actividad sea por transferencia de cadena según los siguientes modos:

-Transferencia protónica al monómero. Esta reacción es tan frecuente que muchas veces suele determinar el grado de polimerización que alcanza el polímero sintetizado.

-Transferencia al disolvente sobre todo si éste es un haluro o un hidrocarburo aromático.

La polimerización catiónica es muy sensible a las impurezas. De hecho, aunque en su mecanismo no suelen darse etapas de terminación, la actividad no se mantiene indefinidamente, sino que desaparece consumida por las impurezas, incluso si éstas se encuentran en proporciones inferiores a los límites detectables analíticamente.

En general, este tipo de polimerización tienen la energía de activación negativa, siendo $E_a = E_p - E_t$ y $E_t > E_p$, donde E_a es la energía de activación, E_p la energía de la etapa de propagación y E_t la energía de la etapa de terminación. Esto quiere decir que la polimerización se facilitará cuando se lleve a cabo a baja temperatura. En estas condiciones se obtienen grados de polimerización altos.

4.2.c. Polimerización aniónica

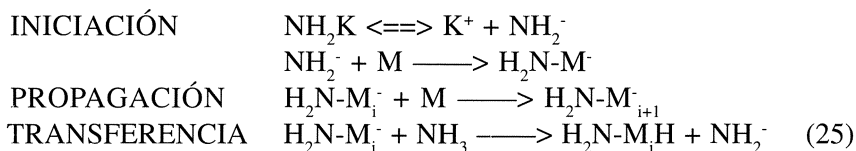
En la polimerización aniónica, lo mismo que en la catiónica, no es factible establecer un esquema cinético que sea de validez general, puesto que el mecanismo de reacción depende del sistema.

La etapa de INICIACIÓN consiste en la formación de un CARBANIÓN a partir del doble enlace que se puede obtener de dos maneras:

a) Por ataque de un compuesto básico que contiene un anión (B^-) capaz de adicionarse al doble enlace.

b) Por transferencia electrónica de un agente dador al monómero, tal como un metal alcalino, que cede un electrón al doble enlace. El metal alcalino suele emplearse disuelto en amoníaco líquido.

Como ejemplo vamos a considerar la polimerización del estireno en amoníaco líquido usando NH_2K como iniciador:



Como se puede observar no existe etapa de terminación en este tipo de polimerizaciones. Ahora bien, en ciertos casos no hay siquiera reacción de transferencia con el disolvente o con sustancias extrañas que desactiven el macroión. Este fenómeno se produce cuando se utilizan compuestos organolíticos como iniciadores, monómeros hidrocarbonados como estireno y butadieno y la polimerización se desarrolla en disolventes hidrocarbonados como ciclohexano y benceno. En estos casos, si se emplean reactivos muy puros, la reacción continúa hasta que se consume el monómero, quedando cadenas que mantienen su actividad durante mucho tiempo de manera que, si se adiciona monómero más tarde, la reacción continúa; por este motivo se dice que los polímeros están «VIVOS».

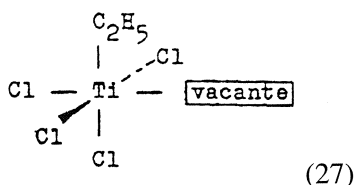
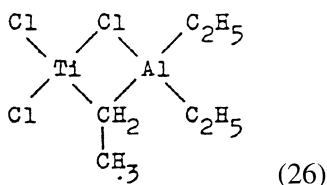
4.2.d. Polimerización por coordinación

Especial interés tienen las reacciones de polimerización ESTEREOESPECÍFICAS en la que se utilizan CATALIZADORES ZIEGLER-NATTA constituidos por una sal de un metal de transición, generalmente un haluro

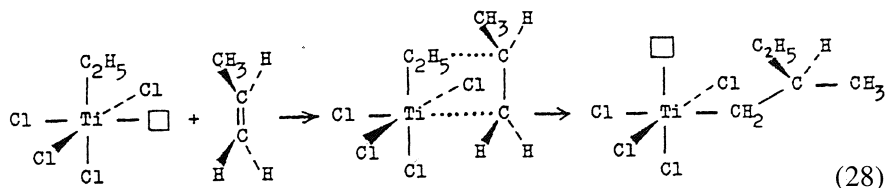
de Ti, Cr, V o Zr, y un activador organometálico que suele ser un alquilmetal de Al o Sn. Para formar el catalizador activo se disuelve cada uno de los componentes en un disolvente inerte y se mezclan ambas soluciones. La mezcla puede conducir a una disolución homogénea, una pasta o, lo más normal, una dispersión heterogénea. También existen catalizadores óxidos de metales de transición (Cr, Mo) dispersos en un soporte (alúmina, sílice, zirconia o rutilo) y activados por contacto con aire a altas temperaturas.

Las aplicaciones más importantes de la polimerización por coordinación son la síntesis de polietileno de alta y baja densidad, polipropileno isotáctico, copolímeros etileno-propileno, 1,4-polibutadieno y 1,4-cis-poliisopreno.

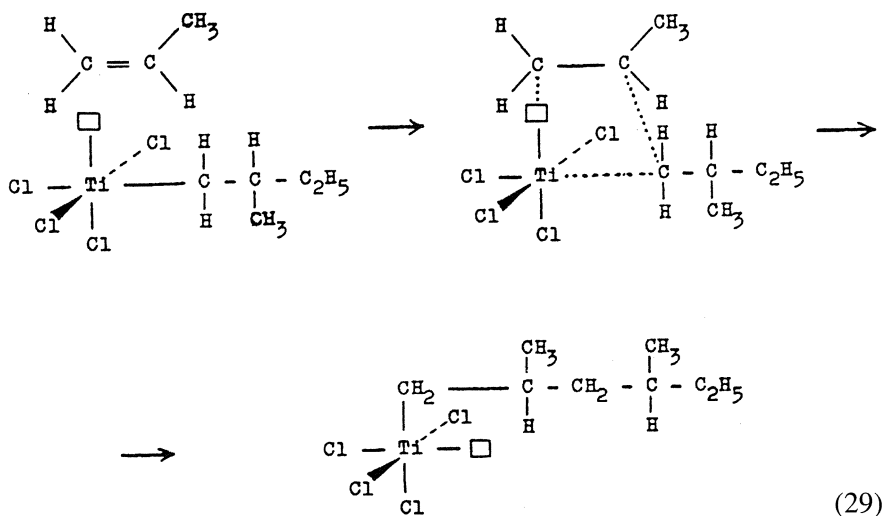
El mecanismo de polimerización por coordinación con un catalizador Ziegler-Natta no ha sido del todo aclarado. Se ha propuesto que su centro activo puede formarse bien por la creación de un complejo bimetalico/catalizador/activador, o bien a partir de un complejo de coordinación monometálico. Esta posibilidad es la más plausible, pues parece que sólo el haluro del metal es imprescindible para que la polimerización tenga lugar.



El primer paso en la polimerización consistiría en la coordinación del monómero al establecerse un enlace dador de los electrones p del doble enlace del monómero con el orbital vacío del metal de transición. En el caso de la polimerización del propeno:



Se puede ver que en la reacción hay un estado intermedio en el cual un carbono no sustituido del monómero se liga al metal de transición y el otro carbono lo hace al grupo alquilo. Para que continúe la reacción es necesaria la formación de un COMPLEJO DE COORDINACIÓN entre la cadena en crecimiento, el monómero que se adiciona y el metal que constituye el centro activo o catalizador.



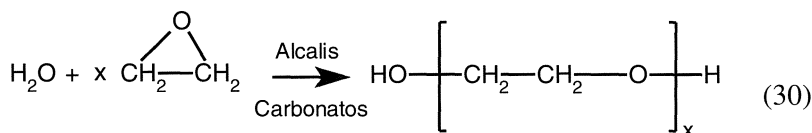
4.3. POLIMERIZACIÓN CON APERTURA DE ANILLO

Se realiza con monómeros cuya estructura molecular es cíclica y que en el transcurso de la reacción sufren la rotura y apertura del ciclo y la unión con otras moléculas para formar un polímero. Este tipo de polimerización es, desde el punto de vista estequiométrico un proceso de adición pura ya que no interviene ningún tipo de reactivo más que el monómero cíclico. De hecho el inicio de la polimerización tiene lugar en presencia de iniciadores iónicos o de coordinación vistos en las reacciones de polimerización en cadena. Sin embargo, a diferencia de la adición a dobles enlaces, el mecanismo de propagación corresponde a una reacción de sustitución. Normalmente los polímeros obtenidos no tienen pesos

moleculares muy elevados debido a que la etapa de transferencia compite con la de propagación.

Aunque los cicloalcanos pueden presentar este tipo de polimerización, desde el punto de vista comercial la polimerización por apertura de heterociclos es la más interesante. De esta manera se obtienen poliéteres, poliésteres, poliaminas, polisulfuros, poliamidas (ejemplo muy importante es la obtención del nylon 6 a partir de la caprolactama) entre otros.

En el caso de los poliéteres, se parte de éteres cíclicos en donde la unión éter es atacada por iniciadores catiónicos para generar moléculas activas cuyo oxígeno está cargado positivamente (iones oxonio) y en las cuales se rompe el enlace del oxígeno con uno de los carbonos (se rompe el enlace C-O⁺ más débil, que es el del C que presenta mayor número de sustituyentes). Desde el punto de vista industrial uno de los poliéteres más importantes obtenidos de esta forma es el polióxido de etileno cuya reacción de polimerización de forma esquemática se puede representar



4.4. COPOLIMERIZACIÓN

Los COPOLÍMEROS son aquellas macromoléculas poliméricas formadas por la unión de dos o más monómeros, a diferencia de los HOMOPOLÍMEROS donde se repite a lo largo de la cadena el mismo mero.

Hay cuatro tipos distintos de copolímeros:

a) COPOLÍMEROS ESTADÍSTICOS o AL AZAR. Los diferentes meros están ordenados aleatoriamente dentro de la cadena polimérica.

ABAAABBABABBABAAA

b) COPOLÍMEROS ALTERNADOS. Los meros tienen una ordenación alternada determinada.

ABABABABABABABAB

c) COPOLÍMEROS EN BLOQUE. Los diferentes meros están ordenados en bloques relativamente largos de cada clase de mero.

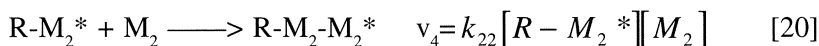
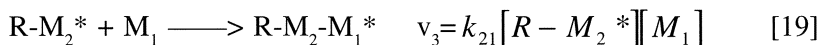
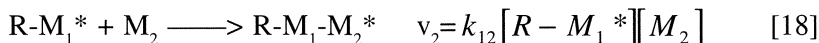
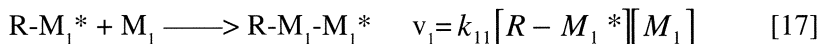
AAAAAAAAABBBBBBBBB

d) COPOLÍMEROS DE INJERTO. Apéndices de un tipo de mero están injertados en la cadena larga de otro.

AAAAAAAAAAAAAAAAAAAA

B B B
B B B
B B
B

La reacción decisiva en la configuración de las moléculas obtenidas en la copolimerización es la propagación en donde las cadenas activadas $R-M_1^*$ y $R-M_2^*$ incorporan a su estructura nuevas moléculas de monómero M_1 y M_2 y crean una nueva molécula activada con un mero más. Se pueden considerar cuatro reacciones posibles de adición de los monómeros:



Siendo v_1 , v_2 , v_3 y v_4 las velocidades de las reacciones correspondientes y k_{11} , k_{12} , k_{21} y k_{22} sus respectivas constantes cinéticas.

La estructura del copolímero depende de las relaciones $r_1 = k_{11}/k_{12}$ y $r_2 = k_{22}/k_{21}$ que se llaman REACTIVIDADES de los monómeros M_1 y M_2 . Cuando las reactividades son muy bajas, las reacciones [17] y [20] son muy lentas y se produce un copolímero alternado. Por el contrario, si las reactividades son muy grandes las reacciones [17] y [20] son más rápidas y entonces se obtiene una mezcla de homopolímeros.

Tabla 1. Reactividades para copolimerización radicalaria a 60° C.

M_1	M_2	r_1	r_2
Estireno	Metacrilato de metilo	0,5	0,5
Estireno	Acrilonitrilo	0,4	0,04
Metacrilato de metilo	Acrilonitrilo	1,2	0,15
Acetato de vinilo	Cloruro de vinilo	0,06	4,0

Aplicando la hipótesis del estado estacionario establecida por Alfred, Mayo, Simha y Wall en 1944, las concentraciones de M_1^* y M_2^* deben permanecer constantes. Se sigue de ello que la velocidad de conversión de $R-M_1^*$ a $R-M_1-M_2^*$ debe ser igual a la velocidad conversión de $R-M_2^*$ a $R-M_2-M_1^*$.

$$k_{21}[R - M_2^*][M_1] = k_{12}[R - M_1^*][M_2] \quad [21]$$

Las velocidades de desaparición de los dos tipos de monómeros están dadas por:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[R - M_1^*][M_1] + k_{21}[R - M_2^*][M_1] \quad [22]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[R - M_2^*][M_2] + k_{12}[R - M_1^*][M_2] \quad [23]$$

Si se tiene en cuenta las expresiones de las reactividades de los monómeros y se divide miembro a miembro las dos expresiones se llega a la ECUACIÓN DEL COPOLÍMERO que expresa la proporción de M_1 y M_2 en el copolímero en un instante dado.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \quad [24]$$

Definiendo

f_1 = Fracción molar del monómero M_1 en la mezcla de reacción.

f_2 = Fracción molar del monómero M_2 en la mezcla de reacción.

F_1 = Fracción molar del mero M_1 en el copolímero.

F_2 = Fracción molar del mero M_2 en el copolímero.

$$f_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad [25]$$

$$f_2 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]} \quad [26]$$

$$F_1 = \frac{d[M_1]/dt}{d[M_1]/dt + d[M_2]/dt} \quad [27]$$

$$F_2 = \frac{d[M_2]/dt}{d[M_1]/dt + d[M_2]/dt} \quad [28]$$

Combinando todas estas ecuaciones con la ecuación del copolímero:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{(r_1 f_1 / f_2) + 1}{(r_2 f_2 / f_1) + 1} \quad [29]$$

$$\frac{F_1}{1 - F_2} = \frac{r_1 f_1 / (1 - f_1) + 1}{r_2 (1 - f_1) / f_1 + 1} \quad [30]$$

En función de los valores de r_1 y r_2 se pueden dibujar gráficos que proporcionan los valores de F_1 en función de f_1 (figura 6).

Casos:

a) $r_1=0$ y $r_2=0$

Corresponde a la formación de un copolímero alterno. La composición global del copolímero es $F_1=0,5$ y $F_2=0,5$ independientemente de cómo sea la alimentación f_1 .

b) $r_1.r_2=1$

La adición del monómero es independiente del centro activo. La probabilidad de adición de M_1 y M_2 a la cadena es la misma en los centros activos $R-M_1^*$ y $R-M_2^*$ ya que $k_{11}/k_{12}=k_{21}/k_{22}$. La copolimerización en este caso es al azar y la composición del copolímero depende de las concentraciones relativas de monómero (M_1/M_2) y de la reactividad relativa de ambos monómeros y es independiente de la naturaleza del centro activo. Según la figura 6, el valor $r_1=r_2=1$ es un caso particular en que el copolímero se forma con la misma composición que la mezcla monomérica.

c) La mayoría de los casos $0 < r_1, r_2 < 1$, que es la situación intermedia entre a) y b). Aparece un típico punto de inflexión en las curvas. Cuando ambas razones de reactividad son inferiores a la unidad ($r_1, r_2 < 1$) la curva corta a la diagonal. En el punto de corte $F_1=f_1$ y se dice que la polimerización es AZEOTRÓPICA.

La ecuación de composición del copolímero y el análisis de su variación, en función de r_1 y r_2 son validos para cualquier polimerización de adición sea cual sea su mecanismo (radical, catiónico o aniónico). Sin embargo, los valores de las razones de reactividad dependen en gran manera de dicho mecanismo como se puede comprobar en la tabla 2.

Tabla 2. Razones de reactividad para la copolimerización de estireno (r_1) y metacrilato de metilo (r_2) mediante distintos mecanismos.

	RADICAL	CATIÓNICO	ANIÓNICO
r_1	0,52	10	0,1
r_2	0,46	0,1	6

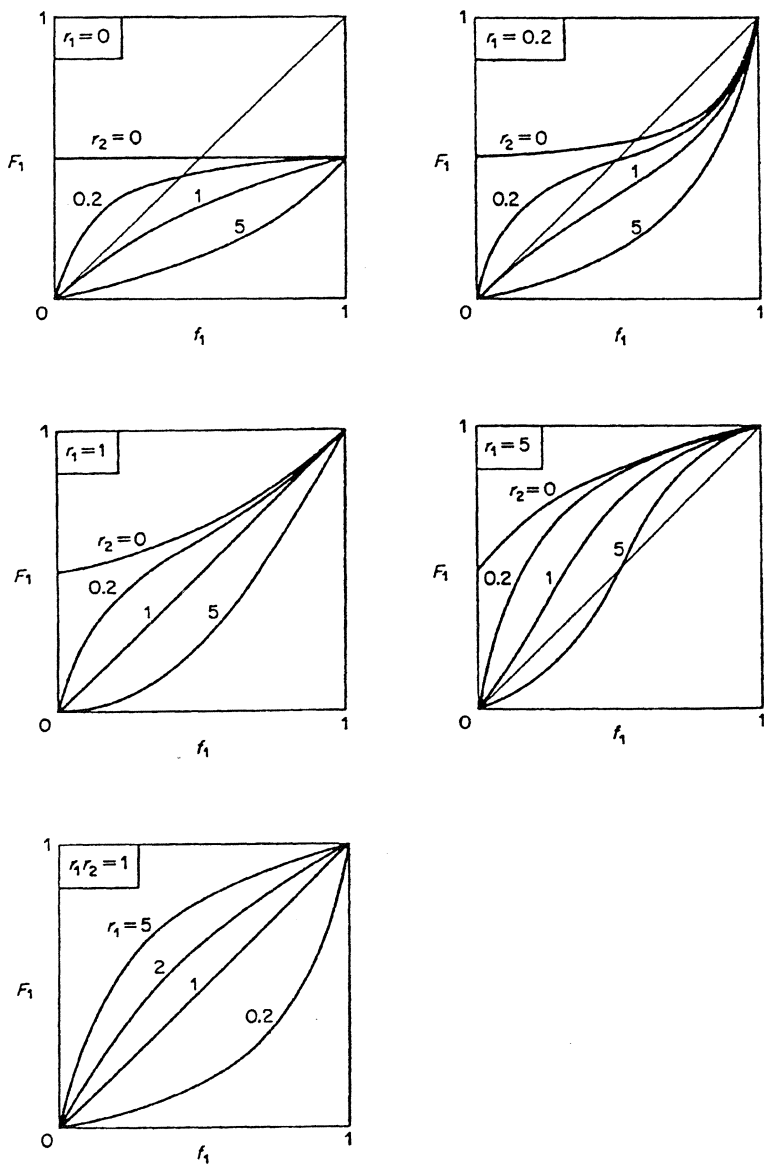


Figura 6. Representación de la cantidad de monómero 1 (F_1) que entra a formar parte del copolímero en función de su fracción molar en la alimentación (f_1) para diversos valores de las reactividades del monómero 1 (r_1) y monómero 2 (r_2).

5. TÉCNICAS DE POLIMERIZACIÓN

5.1. POLIMERIZACIÓN EN MASA O EN BLOQUE

El monómero y el iniciador se mezclan en un reactor, el cual es enfriado y calentado según se requiera. Esta técnica tiene la ventaja de que el polímero se obtiene en estado puro. Sin embargo, en las polimerizaciones en cadena, a medida que progresa la polimerización, la masa reaccionante se vuelve muy viscosa, dificultando la evacuación del calor desarrollado ya que las reacciones son generalmente exotérmicas. De esta manera se crean zonas calientes que dan lugar al fenómeno de AUTOACELERACIÓN de la reacción por efecto de la temperatura que puede dificultar considerablemente el control del proceso y llevar consigo una disminución del peso molecular y, por lo tanto, del grado de polimerización del producto final. Por este motivo, las necesidades de refrigeración son importantes, debiendo mantenerse en todo instante la temperatura de la reacción lo más constante y uniforme posible.

En la polimerización en masa de reacciones por etapas, la reactividad de los grupos funcionales aumenta con la temperatura por lo que la reacción suele llevarse a cabo con suministro de calor. En este caso no existe riesgo de autoaceleración y explosiones, como sucede en la polimerización por adición porque la reacción de los grupos funcionales implicados en la condensación no es generalmente exotérmica. Ahora bien, la necesidad de operar a altas temperaturas reduce su aplicación a monómeros estables térmicamente. Esta técnica es utilizada en la síntesis de poliamidas y poliésteres.

En ambos mecanismos de polimerización, para aislar el polímero del monómero que no ha reaccionado es necesario eliminar el monómero mediante desvolatilización a vacío y por arrastre de vapor.

5.2. POLIMERIZACIÓN EN DISOLUCIÓN

En las reacciones de adición, el monómero y el iniciador se disuelven en un líquido disolvente adecuado no reactivo. Su principales ventajas son una reducción de la viscosidad del medio y una mejor eliminación del calor

producido a través del disolvente que dependen de la concentración del monómero en el disolvente. Se ha comprobado que si expresamos la velocidad de polimerización de forma simplificada como

$$\frac{-d[M]}{dt} = k[M] \quad [31]$$

Integrando

$$\ln \left(\frac{[M]_0}{[M]} \right) = kt \quad [32]$$

Si se realiza una representación semilogarítmica de [32] el resultado sería una curva. Sin embargo, se ha comprobado que altas concentraciones de monómero aumentan considerablemente de la velocidad de polimerización con el tiempo (AUTOACELERACIÓN) cuyo límite máximo correspondería a una concentración inicial en el reactor 100% de monómero (polimerización en masa). Este fenómeno se le conoce como EFECTO TROMMSDORFF-NORRISH o EFECTO GEL y se debe al aumento de la viscosidad del medio causado por la formación de las moléculas de polímero y que tiende a ser muy pronunciado en soluciones concentradas de monómero y en la polimerización en masa.

Como principales inconvenientes de la polimerización en disolución hay que destacar la transferencia de cadena a las moléculas de disolvente que trae consigo una disminución del peso molecular y la eliminación exhaustiva del disolvente para separar el polímero.

En la reacción por etapas, la polimerización en disolución se lleva a cabo a temperaturas más bajas que la polimerización en masa, por lo que no existe riesgo de descomposición térmica de los monómeros. Sin embargo, a esas temperaturas, la reactividad de los grupos funcionales suele ser muy baja y, para acelerar la reacción se recurre a grupos modificados que sean más reactivos que los originales. Así, en lugar de ácidos dicarboxílicos se utilizan los haluros de ácido correspondientes. En su reacción de condensación con un grupo amino o hidroxilo se desprende ácido clorhídrico en vez de agua.

Una variedad importante de la reacción en disolución es la **POLIMERIZACIÓN INTERFACIAL**. En ella dos monómeros se separan en fases distintas formadas por disolventes inmiscibles (ej: el agua y un líquido orgánico). La polimerización tiene lugar en la interfase o zona de contacto entre ambas fases. La interfase es el lugar de unión de los dos monómeros y actúa como un minirreactor local. El seno de las fases es una simple reserva de monómero para alimentar a la interfase. Un ejemplo de este tipo de polimerización es la obtención de policarbonatos a partir de bisfenol A y fosgeno.

5.3. POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN

En este tipo de polimerización el sistema es bifásico formado por gotas de monómero con un diámetro entre 0,01 y 0,5 cm suspendidas en una fase acuosa. La polimerización se estabiliza por agitación y adición de agentes estabilizadores de la suspensión solubles en agua (ej: alcoholes polivinílicos). El iniciador está disuelto en el monómero, por lo que la reacción es homogénea a pesar de ser el sistema bifásico. Por este motivo, la polimerización en suspensión sigue el mismo comportamiento cinético que la reacción en masa. Cada gota de monómero es un minúsculo minirreactor donde tiene lugar la polimerización en masa.

Con respecto a la polimerización en masa o en bloque tiene la ventaja de que el medio dispersante (agua) mantiene una viscosidad menor y relativamente constante durante la polimerización de manera que hay una mejor eliminación del calor y un mejor control de la temperatura. Este proceso se utiliza de modo generalizado para producir polímeros como el policloruro de vinilo, poliestireno, poliacrilonitrilo y polimetacrilato de metilo.

5.4. POLIMERIZACIÓN POR EMULSIÓN

El sistema es también bifásico constituido por un monómero insoluble y una fase acuosa en donde se encuentran disueltos el iniciador, pequeñas cantidades de monómero y un agente emulsionante. El monómero insoluble se dispersa más finamente que en la polimerización en suspensión debido a la adición de un agente emulsionante que puede ser un detergente

clásico que rebaje la tensión superficial u otras sustancias como alcoholes sulfonados, alcoholes polivinílicos, etc.,.

Si el agente emulsionante está en la concentración adecuada (supera la concentración crítica micelar), sus moléculas se unen unas con otras y forman RACIMOS o MICELAS. Cuando el monómero insoluble o parcialmente soluble en agua se añade a la mezcla de reacción, una parte queda dispersada en el agua y otra se introduce en las micelas creadas por el agente emulsionante. Las moléculas de emulsionante están agrupadas de tal manera que su extremo hidrofílico (iónico) está orientado hacia el agua y su extremo hidrofóbico (hidrocarbonado) hacia el interior de la micela (hacia el monómero).

Los radicales de iniciador ($R\cdot$) se generan en la fase acuosa e inician la polimerización atacando las moléculas de monómero disueltas en agua. Antes de que los radicales de monómero así formados ($M\cdot$) puedan crecer y hacerse insolubles en agua son captados por las micelas y se comienza la propagación. En este momento las micelas pasan a denominarse partículas de látex. La partícula de látex se hincha con monómero hasta una concentración de saturación expresada como fracción de volumen ocupado por el monómero (V_m). V_m suele ser 0,6-0,8 para los monómeros que son solubles en su polímero. Nuevas cantidades de monómero procedentes por difusión de la fase acuosa se incorporan al látex manteniendo su concentración de saturación. La fase acuosa, a su vez, se mantiene también saturada en monómero por la presencia de gotitas que actúan de reserva permitiendo, así, que haya una concentración constante de monómero.

Las partículas de látex van aumentando de tamaño a medida que progresa la polimerización y absorben nuevo monómero. Para permanecer estabilizadas necesitan cada vez un mayor número de moléculas de detergente con que cubrir su tamaño creciente. Estas moléculas de emulsionante se obtienen a expensas de las micelas que aún no han iniciado la polimerización. Así hasta que la concentración de detergente libre cae por debajo de la concentración micelar crítica. En este momento las micelas inactivas desaparecen y no se forman más partículas de látex. Es el final de la PRIMERA ETAPA.

En la SEGUNDA ETAPA las partículas de látex continúan creciendo de tamaño a expensas del monómero que repone las gotitas. Durante

esta etapa la velocidad de polimerización permanece constante ya que el número de partículas no varía y la concentración de monómero en el interior de dichas partículas es también aproximadamente constante (la de saturación).

En la TERCERA ETAPA la polimerización progresa haciendo uso del monómero que hincha las partículas de látex, ésta es la única reserva disponible. A medida que se va consumiendo, la velocidad de polimerización va gradualmente disminuyendo. En la polimerización por emulsión se alcanzan valores de conversión cercanos al 100%.